

10/510885

Rec'd PCT/PTO 01 APR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022810 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C 38/18, 38/20, 38/22, B60S 1/32, C21D 9/02
- (74) Anwälte: KÖNIG, Reimar usw.; Lohengrinstrasse 11, 40549 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008988
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2003 (12.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 37 446.5 16. August 2002 (16.08.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): STAHLWERK ERGSTE WESTIG GMBH [DE/DE]; Letmather Strasse 69, 58239 Schwerte (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): PACHER, Oskar [AT/AT]; Kleinweg 6, A-8041 Graz (AT). KLOSS-ULITZKA, Gisbert [DE/DE]; Hinter der Stadt 26, 58809 Neuenrade (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF CHROME STEEL AS RAW MATERIAL FOR CORROSION-RESISTANT SPRING ELEMENTS AND METHOD FOR PRODUCING SAID CHROME STEEL

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES CHROM-STAHLS ALS WERSTIOFF FÜR KORROSIONSBESTÄNDIGE FEDERELEMENTE UND DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention concerns a ferritic chrome steel containing 0.03 to 0.1 % of carbon, 0.2 to 0.9 % of silicon, 0.3 to 1 % of manganese, 13 to 20 % of chromium, up to 0.5 % of nickel, 0.1 to 1.5 % of molybdenum, 0.1 to 0.5 % of copper, 0.03 to 0.05 % of nitrogen, less than 10 ppm of boron, up to 0.01 % of titanium, and 0.01 to 0.10 % of niobium, 0.02 to 0.25 % of vanadium and up to 0.002 % of aluminium, the rest consisting of iron. Said ferritic chrome steel is characterized by a strong corrosive resistance and can be used as raw material for cold-formed spring elements exhibiting enhanced elastic properties and high shape precision, in particular for leaf springs, windscreen wiper spring switch blades, textile machine reed blades, oil wiping rings for internal combustion engines as well as sealing plates for hydraulics.

(57) Zusammenfassung: Ein ferritischer Chrom-Stahl mit 0,03 bis 0,1 % Kohlenstoff, 0,2 bis 0,9 % Silizium, 0,3 bis 1 % Mangan, 13 bis 20 % Chrom, bis 0,5 % Nickel, 0,1 bis 1,5 % Molybdän, 0,1 bis 0,5 % Kupfer, 0,03 bis 0,05 % Stickstoff, unter 10 ppm. Bor, bis 0,01 % Titan, 0,01 bis 0,10 % Niob, 0,02 bis 0,25 % Vanadium und bis 0,002 % Aluminium, Rest Eisen zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus und eignet sich als Werkstoff für kalt geformte Federelemente mit verbesserten Federeigenschaften und hoher Formgenauigkeit, insbesondere für Blattfedern, Federschienen von Scheibenwischern und Rietlamellen für Textilmaschinen, Ölabbstreifringe für Verbrennungsmotoren sowie Dichtungslamellen für hydraulische Anlagen.

WO 2004/022810 A1

VERWENDUNG EINES CHROM-STAHLS ALS WERKSTOFF FÜR KORROSIONSBESTÄNDIGE
FEDERELEMENTE UND DESSEN HERSTELLUNG

"Verwendung eines Chrom-Stahls und dessen Herstellung"

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines Chrom-Stahls mit 0,03 bis 0,1% Kohlenstoff, 0,2 bis 0,9% Silizium, 0,3 bis 1% Mangan, 13 bis 20% Chrom, unter 0,5% Nickel, 0,1 bis 1,5 % Molybdän, 0,1 bis 0,5% Kupfer, 0,03 bis 0,05% Stickstoff, unter 10 ppm. Bor, unter 0,01% Titan, 0,01 bis
5 0,10% Niob, 0,02 bis 0,25% Vanadium und vorzugsweise unter 0,002% Aluminium, Rest Eisen.

Chrom-Stähle mit ferritischem oder je nach ihrem Nickelgehalt ferritisch-austenitischem Gefüge besitzen eine hohe Korrosionsbeständigkeit und
10 sind in großer Zahl bekannt.

So beschreibt beispielsweise die europäische Offenlegungsschrift 1 099 773 A1 einen ferritischen Chrom-Stahl mit 0,02 bis 0,06% Kohlenstoff, bis 1% Silizium, bis 1% Mangan, 11 bis 30% Chrom, bis 0,7% Nickel, bis 0,05%
15 Phosphor, bis 0,01% Schwefel, bis 0,005% Aluminium, dessen Gehalte an Stickstoff, Vanadium und Kohlenstoff in bestimmter Weise aufeinander abgestellt sind. Dieser Stahl ist sehr weich und eignet sich daher als Werkstoff für rostfreie Tiefziehbleche mit geringer Anisotropie.

20 Des weiteren beschreibt die europäische Offenlegungsschrift 1 113 084 A1 einen ferritischen Chrom-Stahl mit bis 0,1% Kohlenstoff, bis je 1,5% Silizium und Mangan, 5 bis 50% Chrom, bis 2% Nickel, bis 2,5% Molybdän, bis 2,5% Kupfer, bis 0,1% Stickstoff, bis 0,05% Bor, bis 0,5% Titan, bis 0,5% Niob, bis 0,3% Vanadium, bis 0,08% Phosphor, bis 0,02% Schwefel, bis 0,2%
25 Aluminium, bis 0,3% Zirkonium und bis 2,0% Wolfram. Der Stahl ist sehr weich und eignet sich wegen seiner guten Verformbarkeit ebenfalls als Werkstoff für Tiefziehbleche mit einer bestimmten Kristallorientierung im An-

schluß an eine Walzverformung und ein abschließendes Glühen bei 800 bis 1100° C.

- 5 Schließlich beschreibt die US-Patentschrift 5 178 693 einen ferritisch-austenitischen Chrom-Stahl mit 0,01 bis 0,15% Kohlenstoff, bis 1,39% Silizium, 0,1 bis 4,0% Mangan, 10 bis 20% Chrom, bis 2,5% Molybdän, 0,1 bis 4,0% Kupfer, bis 0,032% Stickstoff, bis 0,0050% Bor, bis 0,02% Vanadium und bis 0,20% Aluminium. Dieser Stahl eignet sich zum Herstellen von dünnem Band, aus dem sich nach einem abschließenden Durchlaufglühen bei 10 300 bis 650°C durch Ausstanzen oder -schneiden Blattfedern herstellen lassen. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß das Band nach dem Schlußglühen bei der angegebenen Temperatur und dem Abkühlen auf Raumtemperatur hohe Eigenspannungen aufweist, die je nach ihrer Stärke beim Ausstanzen zu einem Verziehen der Stanzteile führt. Dies ist bei Federelementen, insbesondere bei Lamellenfedern ein erheblicher Nachteil, weil sie dann 15 noch gerichtet und zur abschließenden Formgebung gebogen werden müssen. Bei höheren inneren Spannungen bzw. Eigenspannungen kann es zudem zu einer Verringerung der Dauerfestigkeit kommen.
- 20 Werkstoffe für Federelemente erfordern eine hohe lineare Federrate, die nach der Formel

$$R = \delta F / \delta s$$

- 25 aus der Steigung einer Kraft/Auslenkungs-Geraden ermittelt wird, wobei F die Kraft und s die Auslenkung ist. Des weiteren ist bei Federelementen die zulässige Feder-Grenzspannung kennzeichnend, die gemäß DIN 2088 und DIN 2089 aus der Zugfestigkeit R_m multipliziert mit einer Konstanten errechnet wird. Diese Konstante liegt je nach der Federgeometrie und Anwendung 30 im Einzelfall bei 0,4 bis 0,7.

Kohlenstoffstähle mit Kohlenstoffgehalten bis 1% besitzen nach einer Wärmebehandlung zwar hohe R_m -Werte und erlauben daher auch hohe Grenzspannungen; ihre Korrosions-, insbesondere Rostbeständigkeit ist jedoch

- gering. Dieser Nachteil ist gravierend, weil Federelemente zumeist feuchter Luft ausgesetzt sind und in großem Umfange auch in der chemischen Industrie zur Verwendung kommen. Besser geeignet sind daher austenitische Stähle wegen ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit. Diese erfordern jedoch
- 5 einen verhältnismäßig hohen Anteil teurer Legierungselemente wie insbesondere Nickel. Das gilt auch für ausscheidungshärtbare austenitische Stähle, die zur Verbesserung ihrer Festigkeit Aluminium, Titan oder Niob enthalten.
- 10 Außerdem kommen nickelhaltige Stähle für Gegenstände, die mit der menschlichen Haut in Berührung kommen, beispielsweise Schmuck, aus gesundheitlichen Gründen nicht in Frage.
- 15 Preislich günstiger sind martensitische Chrom-Stähle, die jedoch mit dem Nachteil einer schlechteren Kaltverformbarkeit behaftet sind und sich daher nur im geglühten Zustand zu Federelementen verarbeiten lassen. Die daraus hergestellten Federn erfordern ein Glühen bzw. Härten bei hohen Temperaturen sowie ein anschließendes Anlassen. Das Härten der Einzelteile ist mit hohen Kosten verbunden und erfordert aus Gründen der Qualität zur
- 20 Endkontrolle eine Härteprüfung, so daß der Kostenvorteil aus dem Wegfall teurer Legierungselemente wieder verloren geht. Außerdem besteht bei den martensitischen Chrom-Stählen die Gefahr, daß sich im Gefüge Inseln und Nester aus Chromkarbiden bilden, die zu einer Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit führen.
- 25 Auch mit Hilfe einer Beschichtung läßt sich keine durchgreifende, vor allem längerfristige Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreichen, weil solche Beschichtungen eine sehr geringe Dicke besitzen müssen und durch Verschleiß oder Beschädigungen ihre Schutzwirkung verlieren. Bei metallischen Beschichtungen können sich zudem an beschädigten Stellen Loka-
- 30 lelemente bilden, die zu einer verstärkten Korrosion führen. Die Gefahr ist bei Federelementen besonders groß, weil diese häufig mit Ausstanzungen und Punktschweißungen versehen oder zur Lagefixierung in metallischen Klemmführungen angeordnet sind.

Die Erfindung ist darauf gerichtet, die Federeigenschaften, gekennzeichnet durch die Zugfestigkeit und die Formgenauigkeit von Federelementen aus einem korrosionsbeständigen Stahl zu verbessern.

5

Um dies zu erreichen, schlägt die Erfindung die Verwendung eines ferritischen Chrom-Stahls mit 0,03 bis 0,1% Kohlenstoff, 0,2 bis 0,9% Silizium, 0,3 bis 1% Mangan, 13 bis 20% Chrom, unter 0,5% Nickel, 0,1 bis 1,5% Molybdän, 0,1 bis 0,5% Kupfer, 0,03 bis 0,05% Stickstoff, unter 10 ppm Bor, unter 0,01% Titan, 0,01 bis 0,10% Niob, 0,02 bis 0,25% Vanadium, Rest Eisen vor.

10

Besonders geeignet ist ein ferritischer Chrom-Stahl mit 0,03 bis 0,08% Kohlenstoff, 0,2 bis 0,9% Silizium, 0,4 bis 0,8% Mangan, 15 bis 18% Chrom, unter 0,2% Nickel, je 0,1 bis 0,5% Molybdän und Kupfer, 0,03 bis 0,05% Stickstoff, unter 8 ppm Bor, unter 0,005% Titan, 0,01 bis 0,05% Niob und 0,05 bis 0,20% Vanadium, Rest Eisen.

15

Die Erfindung vereinigt die hohe Korrosionsbeständigkeit der ferritischen Chrom-Stähle mit der hohen Zugfestigkeit höher legierter Federstähle; sie macht sich folgende Erkenntnisse zu Nutze:

20

Durch Absenken des Titangehaltes auf unter 0,005% können höhere Glühtemperaturen, insbesondere Glühtemperaturen von 1000 bis 1200°C zur Anwendung gelangen. Unter diesen Bedingungen entstehen keine Titankarbide und/oder Titankarbonitride als versprödet wirkende MX-Ausscheidungen. Sie würden sich vorzugsweise an den Korngrenzen ausbilden und dadurch ein nachfolgendes Kaltverformen erschweren bzw. verhindern.

25

Aufgrund der höheren Glühtemperatur läßt sich die Auflösung der Karbide und/oder Karbonitride soweit steigern, daß - wegen des Fehlens von Ausscheidungskeimen aus Titankarbid oder Titankarbonitrid - nach einem Abschrecken ein sehr hoher Anteil von Legierungselementen metastabil in Lö-

30

sung bleibt. Dieser höhere Anteil an gelösten oder metastabil gelösten Elementen und/oder Ausscheidungen, dürfte für die ausgezeichnete Kaltverformbarkeit und für die erfindungsgemäß hohe Verfestigung des Stahl verantwortlich sein.

5

Durch die Begrenzung des Titangehaltes, bei gleichzeitigem Mikrolegieren mit den Elementen Vanadium und Niob, wird ferner besonders vorteilhaft verhindert, daß titanhaltige MX-Ausscheidungen als isomorphe Keime, das heißt Keime mit gleicher Gitterstruktur, für gemeinsame, kohärente Vanadium- und Niob-Ausscheidungen dienen. Da Vanadium bevorzugt als Nitrid, Niob hingegen vorzugsweise als 50:50-Karbonitrid ausgeschieden wird, ist die Wachstumskinetik dieser Ausscheidungen verschieden. Der Festigkeitsanstieg durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 100 bis 300°C ist auf das Wachsen von metastabilen Ausscheidungen zurückzuführen.

10

15

Zur Vermeidung schwerlöslicher Boride sollte der Gehalt an Bor unter 10 ppm, jener von Aluminium unter 0,002% liegen.

Der Stahl kann des weiteren noch unter 0,002% Aluminium enthalten.

20

Bei dem vorgeschlagenen Stahl sind die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff und/ oder Niob, Vanadium und Titan vorzugsweise wie folgt aufeinander abgestimmt:

25

$$\begin{aligned} (\%C) / (\%N) &= 0,8 \text{ bis } 2,0 \\ [(\%Nb) + (\%V)] / 10 (\%Ti) &= 5 \text{ bis } 17. \end{aligned}$$

30

Der erfindungsgemäße Stahl zeichnet sich durch eine außergewöhnlich hohe Zugfestigkeit, eine hervorragende Kaltverformbarkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit aus; er besitzt ein sehr feinkörniges Gefüge und erlaubt hohe Temperaturen bei einem Lösungsglühen ohne die Gefahr einer Korngrenzenversprödung durch Karbide und/oder Karbonitride. Diese verbleiben nach einem solchen für ferritische Stähle atypischen Lösungsglühen vorzugsweise ein bis fünfzehn Minuten bei 1000 bis 1200°C, metastabil in fe-

ster Lösung und erlauben ein ggf. mehrstufiges Kaltverformen. Dem Kaltverformen schließt sich vorzugsweise ein zehn- bis fünfzehnmenütiges Schlußerwärmen bei 100 bis 400°C, vorzugsweise bei höchstens 300°C an.

- 5 Im einzelnen kann der erfindungsgemäße Chrom-Stahl in der Form von Runddraht mit einer Querschnittsabnahme bis 40%, vorzugsweise bis 35% kaltverformt werden und anschließend ein Lösungsglühen zur weitgehenden Beseitigung der karbidischen bzw. karbonitridischen Ausscheidungen mit anschließendem Abschrecken stattfinden. Im kaltverformten, lösungsgeglühten und abgeschreckten Zustand besitzt der Stahl bzw. Draht eine ausgezeichnete Kaltverformbarkeit, die sich noch durch eine weitere Kaltverformung mit Querschnittsabnahmen bis 65%, beispielsweise 50% verbessern läßt. Danach übersteigt die Festigkeit des Stahl bereits diejenige eines herkömmlichen kaltgewalzten Federbandstahls gemäß DIN 17 222 und DIN 17 224 mit R_m -Werten von 1150 bis 1500 N/mm² für die Stahlqualitäten Ck 55, Ck 67, Ck 101 und 50CrV4.

- 20 Das Gefüge des erfindungsgemäßen wärmebehandelten und kaltverformten Stahls ist mit einer Korngröße unter 20 µm außerordentlich feinkörnig, wie sich aus der Gefügaufnahme gemäß Fig. 2 im Vergleich mit dem auch schon feinkörnigen Ausgangsgefüge gemäß Fig. 1 ergibt. Die Gefügaufnahme der Fig. 2 läßt erkennen, daß das Gefüge ferritisch ist, jedoch in geringer Menge Umwandlungsgefüge-Bestandteile (dunkle Stellen) enthält, bei denen es sich um Martensit handeln dürfte, der sich in Richtung einer Festigkeitserhöhung auswirkt.

- 30 Schließlich kann der Stahl auch noch einer dritten Kaltverformung mit einem Verformungsgrad bis 12% unterworfen werden, bei der aus dem Runddraht ein Draht mit rechteckigen Querschnitt hergestellt wird, um die Korngröße auf unter 15 µm zu drücken.

Unabhängig von der Zahl der Verformungsstufen sollte der Stahl bei niedriger Temperatur, vorzugsweise bei 100 bis 400°C, besser noch bei höchstens 300°C ausgelagert werden, um die Zugfestigkeit weiter zu steigern.

Dieses Auslagern bei sehr niedriger Temperatur geschieht vorzugsweise unter Einwirkung einer Spannung und/oder einer Flächenpressung von 20 bis 100 N/mm² und dient zum Abbau etwaiger innerer Spannungen, insbesondere Querspannungen.

5

Der Stahl eignet sich insbesondere als Werkstoff zum Herstellen von Blattfedern, Federschienen für Scheibenwischer, Rietlamellen für Textilmaschinen, Ölabstreifringe für Verbrennungsmotoren sowie Dichtungslamellen für hydraulische Anlagen. Wegen seines geringen Nickelgehaltes ist der Stahl zudem sehr gut hautverträglich und eignet sich daher auch als Werkstoff für Armbandverschlüsse, Armbänder und Gebrauchsgegenstände mit niedriger Nickel-Abgaberate entsprechend der EU-Richtlinie 94/27 EG vom 30. Juni 1994 (vgl. ABl. L 188/1), die eine Abgaberate unter 0,5 µg/cm²/Woche vorschreibt, während die Nickel-Abgaberate bei einem herkömmlichen 18/8 Chrom-Nickel-Stahl bis 100 µg/cm²/Woche erreichen kann.

10

15

Der erfindungsgemäße Stahl besitzt eine Korrosionsbeständigkeit und Federeigenschaften, die gemessen an der Zugfestigkeit das Niveau hoch legierter austenitischer Stähle wie X5CrNiMo18,10 erreicht.

20

Der Stahl besitzt ein ferritisches Gefüge mit Niob- und/oder Vanadium Karbiden bzw. -Niobkarbiden; er ist jedoch aufgrund seines Titangehaltes unter 0,01%, vorzugsweise unter 0,006% frei von titanhaltigen Ausscheidungen. Versuche haben nämlich ergeben, daß die Titankarbide beim Lösungsglühen erhalten bleiben und nicht in Lösung gehen. Insofern verhalten sich die Titankarbide anders als die in Lösung gehenden Karbide des Vanadiums und des Niobs. Außerdem verursachen die Titankarbide versprödet wirkende Korngrenzenausscheidungen bei hohen Glühtemperaturen, weswegen der Titangehalt unter 0,01%, vorzugsweise unter 0,006% besser noch unter 0,004% liegen sollte.

25

30

Die Erfindung ist in dem Blockdiagramm der Fig. 3 beispielhaft dargestellt; sie wird nachfolgend anhand von Vergleichsversuchen des näheren erläutert.

Beispiel 1

- 5 Ein Runddraht aus dem Stahl A1 gemäß Tabelle I mit einem Durchmesser d_0 wurde mittels angetriebener Hartmetallscheiben auf einen Durchmesser d heruntergewalzt. Der Verformungsgrad wurde für jeden Versuch als relative Abmessungsänderung ε nach der Formel

10
$$\varepsilon = 100 \cdot \Delta d / d_0$$

aus der Querschnittsdifferenz $\Delta d = d_0 - d$ errechnet.

- 15 Bei jeder Versuchsreihe wurde die Anstellung der Hartmetallscheiben in Richtung einer zunehmenden Querschnittsabnahme solange verändert, bis Oberflächenfehler, insbesondere Oberflächenrisse auftraten oder die Anstellkräfte bzw. die auf die Hartmetallscheiben wirkenden Walzkräfte ein vorgegebenes Grenzmaß erreichten.

- 20 Die Verformungsgrade sind in der Tabelle II zusammengestellt; darin bezeichnen ε_1 , ε_2 und ε_3 die Verformungsgrade des ersten, zweiten und des dritten Kaltverformens.

- 25 Der mit dem Verformungsgrad ε_1 kaltverformte Runddraht wurde in einem Durchlauf-Glühofen unter Schutzgas mit einem Taupunkt unter -65°C auf die aus der Tabelle II ersichtliche Temperatur T_1 erhitzt. Nach dem Verlassen der Heizzone des Ofens wurde der lösungsgeglühte Runddraht zur Vermeidung einer Oxidation mit kaltem Schutzgas umspült und alsdann mit Wasser abgeschreckt sowie an Luft getrocknet.

- 30 Bei einer abschließenden Wärmebehandlung im Anschluß an ein Kaltverformen wurde der Runddraht aus dem Stahl A1 im Durchlaufverfahren in einem Ofen schlußgeglüht, der an der Einlauf- und der Auslaufseite jeweils mit angetriebenen Rollen versehen war. Der Runddraht konnte so unter

Zugspannung in einem Heizrohr mit Hilfe von Infrarotstrahlen bei den aus der Tabelle II ersichtlichen Temperaturen T_2 erwärmt werden. Die Drehzahlen der angetriebenen Rollen wurden während des Erwärmens so geregelt, daß der Runddraht unter einer Zugspannung von 20 N/mm^2 stand und sich aus der Ziehgeschwindigkeit eine Wärmebehandlung von 35 min ergab.

Der in dieser weise wärmebehandelte Runddraht wurde zu Federelementen verarbeitet. Bei einer Untersuchung ergab sich, daß die Federeigenschaften nur wenig streuten.

Beispiel 2

Zum Herstellen von Kompressions- und/oder Ölabstreifringen bzw. Kolbenringen für Verbrennungsmotoren wurde ein Runddraht aus dem Stahl A2 gemäß Tabelle I zunächst mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon_1 = 23\%$ zu einem Flachdraht mit quadratischem Querschnitt umgeformt. Der Flachdraht wurde sodann unter Schutzgas im Durchlaufverfahren in einem Wärmeofen auf 1065°C erwärmt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Nach einem Zwischentrocknen wurde der Draht mit Hilfe einer Kassettenwalzvorrichtung bei einem Verformungsgrad von $\varepsilon_2 = 43\%$ zu einem Vorprofil umgeformt. Dem schloß sich eine weitere Verformung mit Hilfe eines Ziehsteins mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon_3 = 6\%$ zum Herstellen des vorgegebenen Kolbenring-Querschnitts an.

Der fertige Draht besaß eine Zugfestigkeit von 1620 N/mm^2 bei einer Restdehnung von 3%.

Die zweite Wärmebehandlung (Schlußerwärmen) ist nicht zwingend erforderlich, weil beispielsweise Kolbenringe mit einer geringen Ovalität von bis zu wenigen μm im eingebauten Zustand infolge ihrer Ovalität unter Formzwang bzw. mechanischen Spannungen stehen, die jedoch nach Inbetriebnahme des Motors infolge der entstehenden Verbrennungswärme rasch abgebaut werden.

Den erfindungsgemäßen Stählen A1 bis A3 in Tabelle I sind zwei herkömmliche Chromstähle B1 und B2 mit einer Zusammensetzung gegenübergestellt, aufgrund derer der Kohlenstoff durch Titan als Titankarbid stabil abgebunden war. Die Daten der Tabelle II zeigen, daß bei diesen Vergleichsstählen die aus der Fachliteratur bei ferritischen Chrom-Stählen maximal zulässige Glühtemperatur von 800°C nicht überschritten werden darf, weil es sonst zu Korngrenzenversprödungen kommt, die eine anschließende Kaltverformung außerordentlich erschweren oder auch unmöglich machen. Die erfindungsgemäßen Chrom-Stähle lassen sich hingegen, wie die Daten der Versuchsstähle A1 bis A3 zeigen, bei erheblich höheren Temperaturen glühen und besitzen danach eine bessere Kaltverformbarkeit und insbesondere ein vorteilhaftes Verhalten beim Niedrigtemperatur-Schlußerwärmen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Gehalte an Titan, Niob und Vanadium und/oder Kohlenstoff und Stickstoff erfindungsgemäß aufeinander abgestimmt sind.

Aus den Daten der Tabelle I ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Stähle A1 bis A3 mit zunehmender Temperatur T1 bei der ersten Wärmebehandlung und einem nachfolgenden Kaltverformen eine Zugfestigkeit (Rm1) bis 1590 N/mm² erreichen. Bei niedrigeren Temperaturen von beispielsweise 850°C läßt sich auch nach einem Kaltverformen keine wesentliche Festigkeitssteigerung erreichen, wie sich aus den Daten der beiden Versuche 1 und 2 ergibt. Das selbe Verhalten zeigen die Versuche 14 bis 16 für den herkömmlichen Stahl B1. Daraus ergibt sich, daß die Temperatur beim Lösungsglühen über 850°C liegen sollte, sie liegt vorzugsweise bei 1000 bis 1200°C.

Die Daten der Versuche 3 bis 13 mit den erfindungsgemäßen Chrom-Stählen A1 bis A3 machen die Bedeutung einer ausreichend hohen Temperatur bei der ersten Wärmebehandlung in Verbindung mit einer erfindungsgemäßen Kaltverformung deutlich und zeigen darüber hinaus, wie sehr sich die Zugfestigkeit mit Hilfe der zweiten Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 300°C erhöhen läßt. Hierzu zeigt der Versuch 10, daß eine Wär-

mebehandlung bei 350°C nicht mehr mit einer Festigkeitserhöhung verbunden ist.

5 Die durch die Daten der Versuche 1 bis 13 belegten hohen Festigkeitswerte der erfindungsgemäßen Stähle lassen sich auf Gefügeausscheidungen zurückführen, zu denen es bei dem erfindungsgemäßen Kaltverformen und Erwärmen kommt (vgl. Fig. 2). Dies gilt insbesondere für das Abschrecken von der hohen Temperatur der ersten Wärmebehandlung (Lösungsglühen).
10 Besonders bemerkenswert ist dabei, daß das Lösungsglühen (bei Temperaturen von 1000° bis 1200°C) bei hohen Temperaturen nicht mit einer Korngrenzenversprödung durch Karbide und/oder Karbonitride verbunden ist.

15 Die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte führen hingegen bei den Vergleichsstählen B1 und B2 zu keiner nennenswerten Verbesserung der Zugfestigkeit, wie die Versuche 14 bis 23 zeigen. Zwar ist nach einer ersten Wärmebehandlung bei 850°C noch ein Kaltverformen mit Verformungsgraden bis 40% möglich (Versuche 15 und 16), jedoch ohne signifikante Festigkeitssteigerung. Bei höheren Glühtemperaturen auf über 1000°C kommt
20 es hingegen zu einer für ferritische Chrom-Stähle typischen Korngrenzenversprödung, die ein anschließendes Kaltverformen unmöglich machen.

Tabelle I

Leg. Nr.	Erfindung	Cr (%)	Si (%)	Mn (%)	C (%)	N (%)	Ni (%)	Mo (%)	Ti (%)	Nb (%)	V (%)	Cu (%)	B (ppm)
A1	Ja	16,6	0,5	0,49	0,07	0,048	0,39	0,12	0,002	0,16	0,14	0,11	3
A2	Ja	18,3	0,42	0,63	0,05	0,052	0,25	0,25	0,001	0,15	0,20	0,21	5
A3	Ja	18,7	0,46	0,63	0,035	0,038	0,21	0,32	0,001	0,17	0,10	0,31	5
B1	Nein	18,0	0,52	0,38	0,043	0,021	0,52	0,02	0,18	0,04	0,06	0,12	15
B2	Nein	18,7	0,61	0,52	0,081	0,029	0,46	0,06	0,12	0,06	0,09	0,34	12

Tabelle II

Leg. Nr.	Vers. Nr.	ϵ_1 (%)	T1 (°C)	ϵ_2 (%)	ϵ_3 (%)	Rm1 (N/mm ²)	Verformbarkeit	T2 (°C)	Rm2 (N/mm ²)
A1	1	10	850	30	keine	680	gut	keine	-
A1	2	10	850	30	15	750	gut	120	745
A1	3	10	1050	40	15	1175	gut	120	1220
A1	4	35	1050	30	10	1425	gut	keine	1485
A1	5	35	1050	40	10	1480	gut	120	1560
A2	6	35	1050	50	15	1495	gut	150	1650
A2	7	35	1100	50	10	1540	gut	150	1695
A3	8	35	1120	40	15	1515	gut	keine	-
A3	9	35	1120	50	15	1535	gut	100	1620
A3	10	35	1120	60	15	1550	gut	150	1680
A3	11	35	1120	70	15	1590	gut	250	1710
A3	12	35	1120	70	15	1590	gut	350	1490
A3	13	35	1120	70	15	1590	gut	450	1405
B1	14	10	850	15	15	690	gut	150	690
B1	15	25	850	30	15	830	gut	150	835
B1	16	25	850	40	-	1150	schlecht	150	1145
B1	17	25	1000	10	-	990	schlecht	150	995
B1	18	35	1050	-	-	-	sehr schlecht	-	-
B2	19	35	1000	10	-	620	schlecht	150	630
B2	20	35	1000	18	-	675	schlecht	150	670
B2	21	25	1050	-	-	-	schlecht	-	-
B2	22	35	1050	-	-	-	schlecht	-	-
B2	23	25	1100	-	-	-	sehr schlecht	-	-

Bd000076.

Patentansprüche

1. Verwendung eines ferritischen Chrom-Stahls mit
- 5 0,03 bis 0,1% Kohlenstoff,
 0,2 bis 0,9% Silizium,
 0,3 bis 1% Mangan,
 13 bis 20% Chrom,
 unter 0,5% Nickel,
- 10 0,1 bis 1,5% Molybdän,
 0,1 bis 0,5% Kupfer,
 0,03 bis 0,05% Stickstoff,
 unter 10 ppm Bor,
 unter 0,01% Titan,
- 15 0,01 bis 0,10% Niob,
 0,02 bis 0,25% Vanadium,
 unter 0,002% Aluminium,
 Rest Eisen
- 20 als Werkstoff für korrosionsbeständige Federelemente.
2. Verwendung eines Chrom-Stahls nach Anspruch 1, der unter 10 ppm Bor und/oder unter 0,002% Aluminium enthält.
- 25 3. Verwendung eines Stahls nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff der Bedingung
- $(\%C) / (\%N) = 0,8 \text{ bis } 2,0$
- 30 genügen.
4. Verwendung eines Chrom-Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gehalte an Niob, Vanadium und Titan der Bedingung

$$[(\%Nb) + (\%V)]/10 (\%Ti) = 5 \text{ bis } 17$$

genügt.

5

5. Verwendung eines Chrom-Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 4 im lösungsgeglühten, kaltverformten und bei niedrigen Temperaturen angelassenen Zustand.

- 10 6. Verwendung eines Chrom-Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Herstellen von formstabilen und verzugarmen Gegenständen durch Stanzen oder Schneiden.

- 15 7. Verwendung eines Chrom-Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Werkstoff für Blattfedern, Federschienen für Scheibenwischer, Kolbenringe für Verbrennungsmotoren, Dichtungslamellen für hydraulische Anlagen, Rietlamellen sowie für in Hautkontakt kommende Erzeugnisse.

- 20 8. Verfahren zur Verbesserung der Federeigenschaften von strangförmigem Gut, bei dem ein ferritischer Chrom-Stahl mit

- 25 0,03 bis 0,1% Kohlenstoff,
0,2 bis 0,9% Silizium,
0,3 bis 1% Mangan,
13 bis 20% Chrom,
unter 0,5% Nickel,
0,1 bis 1,5% Molybdän,
0,1 bis 0,5% Kupfer,
30 0,03 bis 0,05% Stickstoff,
unter 10 ppm Bor,
unter 0,01% Titan,
0,01 bis 0,10% Niob,
0,02 bis 0,25% Vanadium,

unter 0,002% Aluminium,
Rest Eisen

bei einem Verformungsgrad bis 40% kaltverformt, anschließend lösungsgeglüht und abgeschreckt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **gekennzeichnet durch** ein Lösungsglühen bei 1000° bis 1200°C.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der lösungsgeglühte Stahl mit einem Verformungsgrad bis 65% kaltverformt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der kaltverformte Stahl bei einer Temperatur von 100° bis 400°C warm ausgelagert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Stahl mit einem Verformungsgrad bis 12% auf eine mittlere Korngröße unter 15µm eingestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **gekennzeichnet durch** ein Schlußglühen unter Spannung.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **gekennzeichnet durch** eine Zugspannung von 20 bis 100 N/mm².

Fig. 1

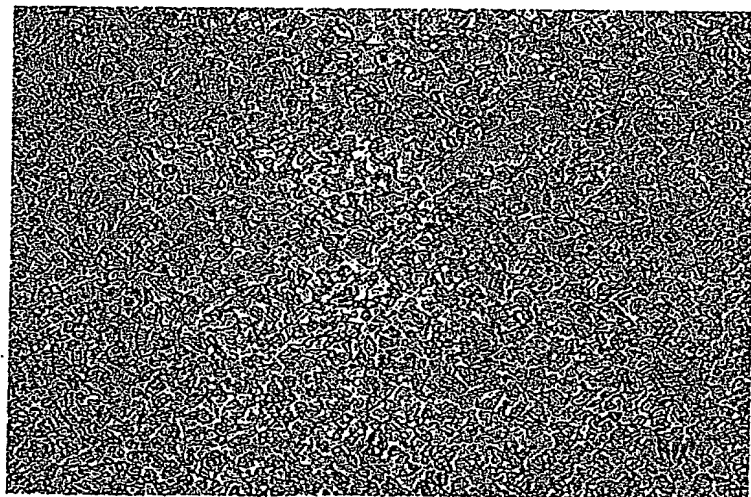
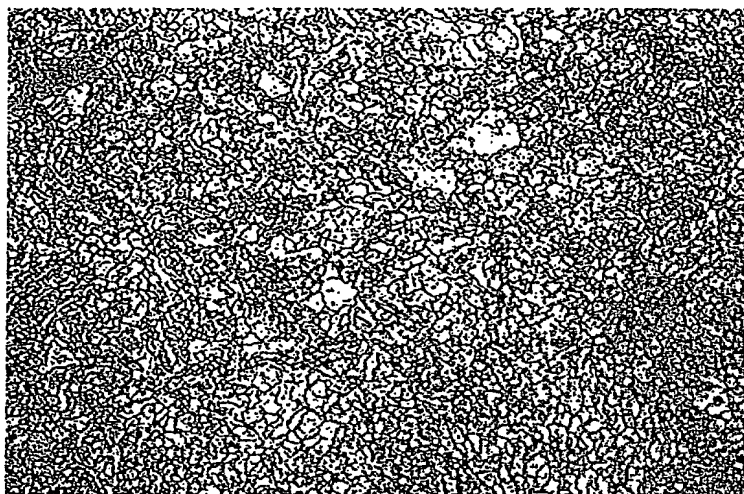
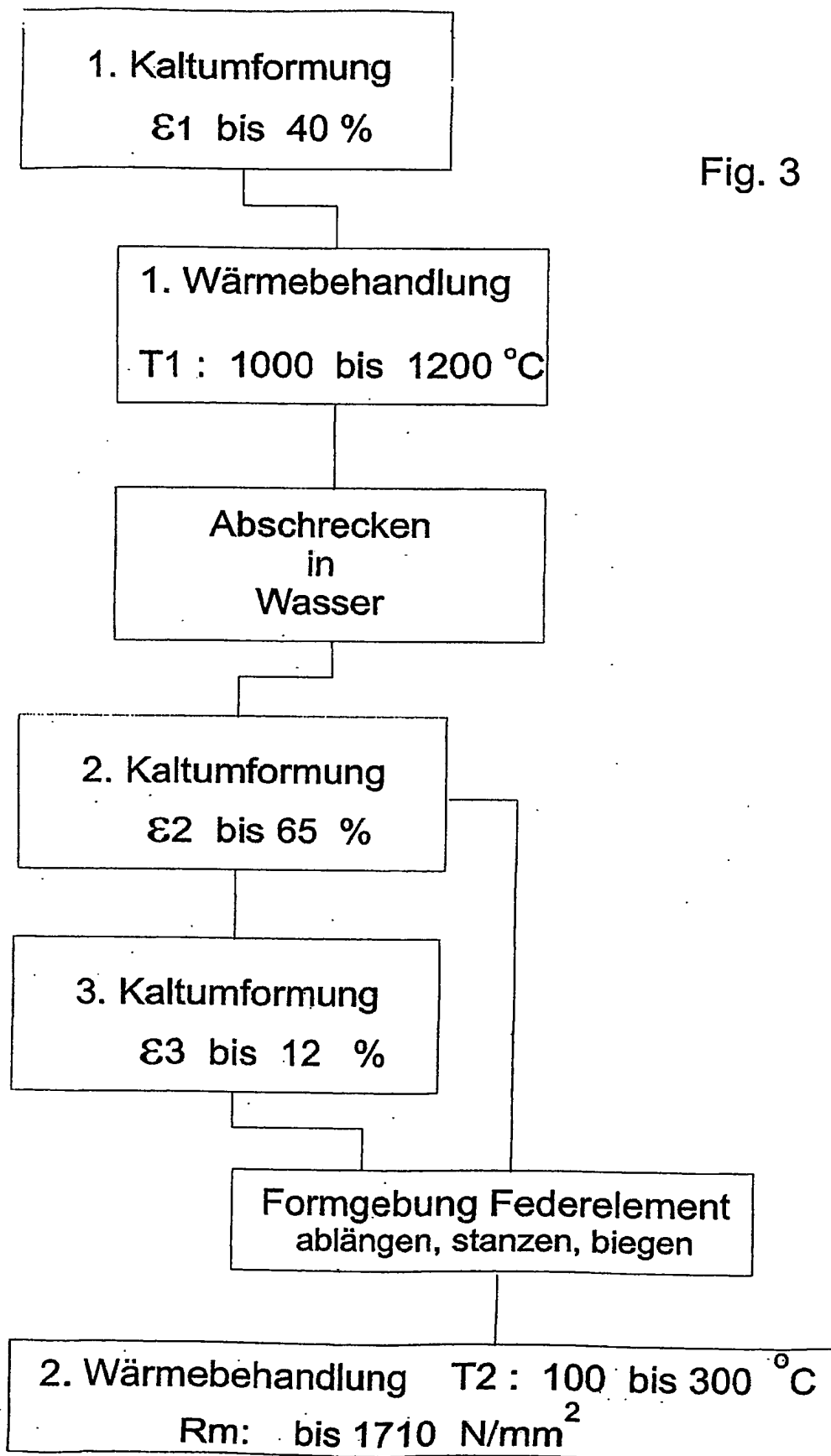


Fig. 2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationa llication No
PCT/EP 03/08988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C38/18 C22C38/20 C22C38/22 B60S1/32 C21D9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C B60S C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 022 640 A (TANCZYN HARRY) 10 May 1977 (1977-05-10) column 2, line 38-45; claims 1-4	1-14
A	EP 1 106 705 A (NIPPON STEEL CORP) 13 June 2001 (2001-06-13) claims 1-4; table 1	1-14
A	US 4 594 115 A (LACOUDE MICHEL ET AL) 10 June 1986 (1986-06-10) claims 1-10	1-14
A	WO 96 11483 A (CRS HOLDINGS INC) 18 April 1996 (1996-04-18) page 7, line 20-23; claims 1-12	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

02/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Badcock, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 Internat
 PCT/EP 03/08988

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4022640	A	10-05-1977	US 3888119 A	10-06-1975
EP 1106705	A	13-06-2001	CN 1298034 A ,B	06-06-2001
			EP 1106705 A1	13-06-2001
			JP 3315974 B2	19-08-2002
			JP 2001220654 A	14-08-2001
			US 6464803 B1	15-10-2002
US 4594115	A	10-06-1986	FR 2567151 A1	10-01-1986
			AT 49238 T	15-01-1990
			CA 1254062 A1	16-05-1989
			EP 0170598 A1	05-02-1986
			JP 61019734 A	28-01-1986
WO 9611483	A	18-04-1996	AT 193957 T	15-06-2000
			CA 2202259 A1	18-04-1996
			DE 69517533 D1	20-07-2000
			DE 69517533 T2	08-03-2001
			EP 0786140 A1	30-07-1997
			WO 9611483 A1	18-04-1996
			US 5601664 A	11-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal — Aktenzeichen

PCT/EP 03/08988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C22C38/18 C22C38/20 C22C38/22 B60S1/32 C21D9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C B60S C21D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 022 640 A (TANCZYN HARRY) 10. Mai 1977 (1977-05-10) Spalte 2, Zeile 38-45; Ansprüche 1-4	1-14
A	EP 1 106 705 A (NIPPON STEEL CORP) 13. Juni 2001 (2001-06-13) Ansprüche 1-4; Tabelle 1	1-14
A	US 4 594 115 A (LACOUDE MICHEL ET AL) 10. Juni 1986 (1986-06-10) Ansprüche 1-10	1-14
A	WO 96 11483 A (CRS HOLDINGS INC) 18. April 1996 (1996-04-18) Seite 7, Zeile 20-23; Ansprüche 1-12	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Badcock, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatlc \ktenzeichen

PCT/EP 03/08988

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4022640	A	10-05-1977	US	3888119 A	10-06-1975
EP 1106705	A	13-06-2001	CN	1298034 A ,B	06-06-2001
			EP	1106705 A1	13-06-2001
			JP	3315974 B2	19-08-2002
			JP	2001220654 A	14-08-2001
			US	6464803 B1	15-10-2002
US 4594115	A	10-06-1986	FR	2567151 A1	10-01-1986
			AT	49238 T	15-01-1990
			CA	1254062 A1	16-05-1989
			EP	0170598 A1	05-02-1986
			JP	61019734 A	28-01-1986
WO 9611483	A	18-04-1996	AT	193957 T	15-06-2000
			CA	2202259 A1	18-04-1996
			DE	69517533 D1	20-07-2000
			DE	69517533 T2	08-03-2001
			EP	0786140 A1	30-07-1997
			WO	9611483 A1	18-04-1996
			US	5601664 A	11-02-1997